

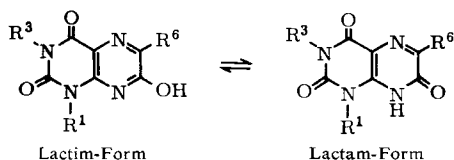
p-Tolylsäure entsteht. Damit ist der von *M. Rosenblum* [95] für die v.-Richter-Reaktion [96] vorgeschlagene Mechanismus gestützt worden.

Bei Oxydation des Indazolinons (1) mit Brom in Natronlauge entsteht ein gelbes Salz, dem die Struktur (5) zugeordnet wird, da es auch durch Kupplung diazotierter Anthranilsäure mit (1) erhalten werden kann. (5) ergibt beim Ansäuern in der Kälte eine gelbe Säure, die sich in organischen Lösungsmitteln unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Benzoesäure zersetzt. Bei längerer Behandlung mit kalter Salzsäure entsteht in Umkehrung des Bildungsvorgangs diazotierte Anthranilsäure. Beim Erwärmen von (5) in Wasser entsteht Salicylsäure. Für die Reaktionen werden Mechanismen vorgeschlagen.

#### Tautomerie in einigen Methyl-Derivaten des 7-Hydroxy-lumazins

*H. Prigge*, Stuttgart

Im Anschluß an Arbeiten von *Pfleiderer* [97] werden die UV-Absorptions- und Fluoreszenzspektren des 7-Hydroxy-lumazins in verschiedenen Medien untersucht. Die 7-Hydroxy-lumazine liegen in Tetrahydrofuran in der Lactim-Form vor. Das Tautomeriegleichgewicht hängt in wäßriger Lösung von



Zahl und Stellung der Methylgruppen ab. Die Tautomeriekonstanten  $K_T = [\text{Lactam}]/[\text{Lactim}]$  lassen sich an Hand der

R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>6</sub>	K <sub>T</sub> (20 °C)
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	0,27
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0,85
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	1,15
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2,4

Spektren abschätzen. Die Methylierung am N-1-Atom scheint die Lactam-Form sterisch zu behindern, die Methylierung am C-6-Atom dagegen die Lactim-Form.

Die Spektren werden in bezug auf die Elektronenstrukturen der Neutralkomplexe, der Kationen und der Anionen im Grundzustand und im 1. angeregten Singlettzustand diskutiert. Der der zweiten Absorptionsbande zugehörige Elektronenübergang ist wahrscheinlich in der Längsrichtung des Moleküls polarisiert, während die Übergangsmomente der ersten und dritten Bande senkrecht dazu stehen. Dies geht

[95] *M. Rosenblum*, J. Amer. chem. Soc. 82, 3796 (1960).

[96] *V. v. Richter*, Ber. dtsch. chem. Ges. 4, 21, 553 (1871); 7, 1145 (1874); 8, 1418 (1875).

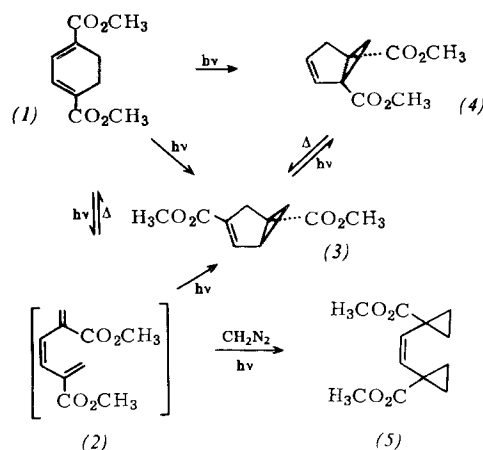
[97] *W. Pfeiderer*, Chem. Ber. 90, 2587 (1957).

aus Substituenteneinflüssen auf die Bandenlagen und -intensitäten sowie aus der Polarisation der Fluoreszenz relativ zu der der Absorption glasartig erstarrter alkoholischer Lösungen hervor.

#### Photochemische Valenzisomerisierungen von 1,3-Cyclohexadien-Derivaten

*H. Prinzbach* (Vortr.) und *H. Hagemann*, Freiburg/Brsg.

Die nichtsensibilisierte Bestrahlung des Cyclohexadien-1,3-diester (1) ( $\lambda_{\text{max}} = 307 \text{ m}\mu$ ) in Äther (Uviolglas-Filter; Hg-Hochdrucklampe Q 81) liefert den bicyclischen Diester (4) (20 bis 25-proz. Ausbeute in  $1,5 \times 10^{-2}$  molarer Lösung; mindestens 60-proz. Ausbeute in  $3 \times 10^{-3}$  molarer Lösung). Als sehr wahrscheinliche Zwischenstufen dieser photochemischen Isomerisierung lassen sich das sterisch gehinderte offenkettige 1,3,5-Trien (2) und der [3.1.0]Bicyclus (3) nachweisen. Das nicht isolierbare cis-Trien (2) ( $\lambda_{\text{max}} = 240$  bis  $245 \text{ m}\mu$ ;  $\epsilon \approx 6500$ ) – die thermische Rückreaktion zu (1) ist sehr rasch ( $\tau \approx 10 \text{ min}$  bei  $20^\circ\text{C}$ ) – wird mit Diazomethan in 70-proz. Ausbeute als (5) abgefangen. (2) läßt sich photochemisch in Gegenwart von Jod in das thermisch stabilere trans-1,3,5-Trien ( $\lambda_{\text{max}} = 285 \text{ m}\mu$ ,  $\epsilon \approx 13000$ ) umwandeln. Beim Be-



strahlen von (1) durch ein Pyrex-Filter wird (3) ( $\lambda_{\text{max}} = 237 \text{ m}\mu$ ;  $\epsilon \approx 6440$ ) Hauptprodukt der Isomerisierung. Die photochemische Vinyl-Cyclopropan-Isomerisierung des thermodynamisch stabileren (3) zu (4) läßt sich thermisch ( $E_a = -26,3 \text{ kcal/Mol}$ ) rückgängig machen.

#### Verbindungen von Quecksilber(I)-halogeniden mit Elementen der 5. Hauptgruppe

*H. Puff*, Kiel

Durch Tempern von Quecksilber(I)-halogeniden mit rotem Phosphor, Arsen oder Antimon bei 260 bis  $450^\circ\text{C}$  wurden ternäre Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung dargestellt, z. B.  $\text{Hg}_2\text{ZX}$ ,  $\text{Hg}_2\text{ZX}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Z}_2\text{X}_4$  und  $\text{Hg}_4\text{Z}_2\text{X}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br oder J}$ ;  $\text{Z} = \text{P, As oder Sb}$ ). Die einzelnen Verbindungstypen sind nicht mit allen genannten Elementen zu verwirklichen, so fehlen bei den Jodverbindungen  $\text{Hg}_2\text{ZJ}$  und  $\text{Hg}_2\text{ZJ}_2$ . Die Substanzen wurden unter bestimmten Bedingungen (Temperatur, Verhältnis  $\text{Hg}_2\text{X}_2 : \text{Z}$  u. a.) rein erhalten, sind gut kristallin, schwer löslich und chemisch auffallend beständig, vor allem gegen Säuren. Sie kristallisieren kubisch ( $\text{Hg}_4\text{Z}_2\text{X}_3$  und  $\text{HgSbBr}$ ), monoklin ( $\text{Hg}_2\text{ZX}_2$  und  $\text{HgZX}$  außer  $\text{HgSbBr}$ ) oder tetragonal ( $\text{Hg}_3\text{Z}_2\text{X}_4$ ). Von den Substanzen des Typs  $\text{Hg}_4\text{Z}_2\text{X}_3$  wurden die diffusen Reflexionspektren nach Verdünnen mit  $\text{BaSO}_4$  aufgenommen, die eine Absorptionskante zeigen. Daraus kann man einen Abstand der Elektronenbänder zwischen 2,4 eV ( $\text{Hg}_4\text{As}_2\text{Cl}_3$ ) und 1,6 eV ( $\text{Hg}_4\text{Sb}_2\text{J}_3$ ) berechnen.